

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of: **Eiji SATAKE, et al.**

Serial No.: **09/895,331**

Group Art Unit: **1771**

**#2**

Filed: **July 2, 2001**

For: **AQUEOUS DRY LAMINATE ADHESIVE COMPOSITION FOR ARTIFICIAL LEATHER AND MANUFACTURING METHOD FOR ARTIFICIAL LEATHER USING THE SAME**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231  
Sir:

Date: September 18, 2001

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**JAPANESE APPLICATION NO. 2000-203609, Filed July 5, 2000**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of a said document. In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

**ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI,  
McLELAND & NAUGHTON, LLP**

  
Stephen G. Adrian

Attorney for Applicants

Reg. No. 32,878

Atty. Docket No. 010860  
1725 K Street, N.W., Suite 1000  
Washington, DC 20006  
Tel: (202) 659-2930  
Fax: (202) 887-0357  
SGA/ll

RECEIVED  
SEP 20 2001  
TC 1700



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月 5日

出願番号

Application Number:

特願2000-203609

出願人

Applicant(s):

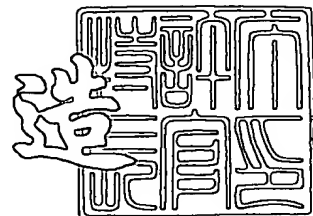
大日本インキ化学工業株式会社

RECEIVED  
SEP 20 2001  
TC 1700

2001年 7月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3062996

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PX000107  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 18/66  
C08G 18/72  
C09D175/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府岸和田市尾生町 1 0 6 0 - 1 6

【氏名】 佐竹英司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府泉大津市池浦町 3 - 3 - 1 5 - 4 0 5

【氏名】 竹田伸吾

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府和泉市はつが野 2 - 1 0 - 4 - 4 0 1

【氏名】 田中一義

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市桃山台 4 - 2 1 - 4 - 2 0 8

【氏名】 橋本豊

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088764

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勝利

【電話番号】 03-5203-7754

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257

【納付金額】 21,000円



特 2 0 0 0 - 2 0 3 6 0 9

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700878

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物及びそれを使用してなる合成皮革の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水性ポリウレタン樹脂(A)、架橋剤(B)、増粘剤(C)、及び水性顔料(D)を含んでなる接着剤組成物であって、水性ポリウレタン樹脂(A)のウレタン樹脂固形分の軟化温度が80℃以下であり、80℃における熔融粘度が $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であって、該水性ポリウレタン樹脂(A)が架橋剤(B)と反応して硬化した後の樹脂固形分の軟化温度が120℃以上であることを特徴とする合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物。

【請求項 2】 架橋剤(B)がポリイソシアネート化合物である請求項 1 記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物。

【請求項 3】 水性ポリウレタン樹脂(A)がイソシアネート基と反応可能な活性水素基を少なくとも2個以上含有する事を特徴とする請求項 1 又は 2 記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物。

【請求項 4】 増粘剤(C)が会合型の高分子型界面活性剤であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物。

【請求項 5】 水性顔料(D)がバインダーとしてダイマージオールあるいはダイマー酸系ポリエステルポリオールを用いて得られる水性ポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物を、離型紙上に予め形成された表皮層上に塗布して乾燥させ接着剤層を形成させた後、該接着剤層と繊維基材とをドライラミネートすることを特徴とする合成皮革の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 記載の製造方法により得られる合成皮革。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、合成皮革の製造に適した水性接着剤組成物及びそれを用いた合成皮革の製造方法に関する。尚、本発明でいうところの「合成皮革」とは繊維布、不織布等の繊維シート状物、さらにこれら繊維シート状物に有機溶剤系あるいは水系の樹脂、好ましくはポリウレタン樹脂がコーティング加工（発泡コーティングを含む）あるいは含浸加工されてポーラス層を形成したもの、さらにスプリットレザー等の天然皮革素材を用いて成るものをいう。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来の合成皮革の製造方法は、ウレタン樹脂の有機溶媒溶液を離型紙上に塗布して乾燥させて表皮層を形成した後、その表皮層上にウレタン樹脂の有機溶媒溶液に架橋剤を配合した接着剤を塗布して接着剤層を形成させ、直ちに繊維基材と貼りあわせるウェットラミネート法、或いは該接着剤層を一旦乾燥させた後に繊維基材と貼りあわせるドライラミネート法のいずれかの方法により製造される。

## 【0003】

この製造方法で使用するウレタン樹脂の有機溶媒は通常数種類混合して用いられるため、乾燥工程で揮散した有機溶媒の回収は極めて困難であり、ほとんど大気中に放出されるか、あるいは焼却処理されてきたのが現状である。また一部で沸点の高い有機溶媒、例えばDMFが用いられる事もあるが、この場合は一部乾燥後も合成皮革の中に残留し、その毒性が問題となっている。

## 【0004】

これらの問題を解決すべく、使用するウレタン樹脂を有機溶媒溶液のタイプから水系タイプに移行すべく種々の検討がなされているが、いまだ満足すべき外観と物性を有した合成皮革は得られていない。この理由として、通常行われている水性ウレタン樹脂に増粘剤を配合して増粘させた後に塗布しラミネートさせるウェットラミネート法では、①溶剤系と比較して接着剤の粘性がチクソ性のため、一定の圧力でラミネートした場合、繊維基材に接着剤が浸透し易く、また基材の横にはみ出し易い、②乾燥性が遅く、また蒸発させた水蒸気が表皮層と離型紙の間に移行し、一部表皮層の浮きが生じる等して、最終的に得られる合成皮革の表

皮層の外観、風合い、接着強度等の品質が不良になる問題があった。

【0005】

また上記問題を回避するためにドライラミネート法があるが、従来の水性ウレタン樹脂では乾燥後に皮膜に粘着性がほとんどなく、高温高压下でのラミネートが必要となり、従って得られる合成皮革の表皮層の外観が不良になったり、発泡層を有する場合は発泡層が高温高压により潰れる等して風合いが低下する等、性能的に満足するものは得られなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

それ故、本発明の目的は、有機溶剤を全く含まない、或いはほとんど含まない合成皮革の製造方法に関して、①溶媒として水を使用し、②乾燥後に比較的低温の雰囲気下においても十分な初期接着性を有し、③ラミネート後に溶剤系接着剤と同等の接着性能を有し、④得られる合成皮革の表皮層の外観及び風合いに優れる合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物を提供し、更に該水性ドライラミネート接着剤組成物を使用してなる合成皮革の製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決する合成皮革の製造方法について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】

即ち、[I] 本発明は、水性ポリウレタン樹脂(A)、架橋剤(B)、増粘剤(C)、及び水性顔料(D)を含んでなる接着剤組成物であって、水性ポリウレタン樹脂(A)のウレタン樹脂固形分の軟化温度が80℃以下であり、80℃における溶融粘度が $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であって、該ポリウレタン樹脂が架橋剤(B)と反応して硬化した後の樹脂固形分の軟化温度が120℃以上であることを特徴とする合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物を提供するものであり、

【0009】

[II] 本発明は、架橋剤(B)がポリイソシアネート化合物である [I] 記載の合

成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物を提供するものであり、

【0010】

また [III] 本発明は、水性ポリウレタン樹脂(A)がイソシアネート基と反応し得る活性水素基を少なくとも2個以上含有する事を特徴とする [I]、[II] 記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物を提供するものであり、

【0011】

[IV] 本発明は、増粘剤(C)が会合型の高分子型界面活性剤であることを特徴とする [I] ~ [III] いずれか記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物を提供するものであり、

【0012】

[V] 本発明は、水性顔料(D)がバインダーとしてダイマージオールあるいはダイマー酸系ポリエステルポリオールを用いて得られる水性ポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする [I] ~ [IV] いずれか記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物を提供するものであり、

【0013】

また [VI] 本発明は、[I] ~ [V] いずれか記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物を、離型紙上に予め形成された表皮層上に塗布して乾燥させ接着剤層を形成させた後、該接着剤層と繊維基材とをドライラミネートすることを特徴とする合成皮革の製造方法を提供するものであり、

[VII] 本発明は、[VI] 記載の製造方法により得られる合成皮革を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳しく説明する。

まず本発明の水性ポリウレタン樹脂(A)を製造するために使用する原料及びそれらを使用した製造方法について説明する。

【0015】

本発明の水性ポリウレタン樹脂(A)を製造するのに用いられるポリイソシアネートとしては、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジ



イソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、

【0016】

テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、

【0017】

4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられ、得られる水性ウレタン樹脂の原料コストを考慮すると2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートが好ましく、得られる水性ウレタン樹脂の光劣化及び熱劣化を抑制するためには1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを使用することが好ましい。

【0018】

本発明の水性ポリウレタン樹脂(A)の製造において用いられるイソシアネート基と反応し得る活性水素含有化合物は、便宜上平均分子量300~10,000好ましくは500~5,000の高分子量化合物と、分子量300以下の低分子量化合物に分けられる。

【0019】

上記高分子量化合物としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテ

ルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリ  
 アクリレートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポ  
 リオール、ポリブタジエン系等のポリオレフィンポリオール等が挙げられる。

#### 【0020】

ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコー  
 ル、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジ  
 オール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、  
 ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テ  
 トラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量300～6,000  
 ）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエト  
 キシベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメ  
 タノール、

#### 【0021】

ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン及びそれらのアル  
 キレンオキシド付加体等のグリコール成分とコハク酸、アジピン酸、アゼライ  
 ン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1, 3  
 -シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフ  
 タル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-  
 ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ピフ  
 ェニルジカルボン酸、1, 2-ビス（フェノキシ）エタン-p, p'-ジカルボ  
 ン酸及びこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；

#### 【0022】

p-ヒドロキシ安息香酸、p-（2-ヒドロキシエトキシ）安息香酸及びこれら  
 のヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の酸成分とから脱水縮合反応  
 によって得られるポリエステルの他にε-カプロラクトン等の環状エステル化合  
 物の開環重合反応によって得られるポリエステル及びこれらの共重合ポリエステ  
 ルが挙げられる。

#### 【0023】

ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコー

ル、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、しょ糖、アコニット糖、トリメリット酸、ヘミメリット酸、磷酸、

【0024】

エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、1, 2, 3-プロパントリチオール、等の活性水素原子を少なくとも2個有する化合物の1種または2種以上を開始剤としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン、等のモノマーの1種または2種以上を常法により付加重合したもの、または上記モノマーをカチオン触媒、プロトン酸、ルイス酸等を触媒として開環重合したものが挙げられる。

【0025】

ポリカーボネートポリオールとしては、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール等のグリコールとジフェニルカーボネート、ホスゲンとの反応によって得られる化合物が挙げられる。

【0026】

上記低分子量化合物としては、分子量300以下の分子内に少なくとも2個以上の活性水素を含有する化合物で例えば、ポリエステルポリオールの原料として用いたグリコール成分；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物；エチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 4-シクロヘキサジオアミン、1, 2-プロパンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等のアミン化合物、及びヒドラジン、酸ヒドラジド等のヒドラジン類が挙げられる。

## 【0027】

本発明の水性ポリウレタン樹脂(A)を製造する際の親水成分としては、カルボキシル基、スルホン酸基及びその塩を有する化合物、あるいは分子内に少なくとも1個以上の活性水素原子を有し、かつエチレンオキシドの繰り返し単位からなる基、エチレンオキシドの繰り返し単位とその他のアルキレンオキシドの繰り返し単位からなる基を含有するノニオン性の化合物が挙げられる。

## 【0028】

かかるカルボキシル基を含有する化合物としては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2, 6-ジオキシ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸等のカルボン酸含有化合物及びこれらの誘導体及びその塩、又はこれらを使用して得られるポリエステルポリオールが挙げられ、更にアラニン、アミノ酪酸、アミノカプロン酸、グリシン、グルタミン酸、アスパラギン酸、ヒスチジン等のアミノ酸類、あるいはコハク酸、アジピン酸、無水マレイン酸、フタル酸、無水トリメリット酸等のカルボン酸類も挙げられる。

## 【0029】

またスルホン酸基含有化合物としては、例えば2-オキシエタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホコハク酸、5-スルホイソフタル酸、スルファニル酸、1, 3-フェニレンジアミン-4, 6-ジスルホン酸、2, 4-ジアミノトルエン-5-スルホン酸等のスルホン酸含有化合物及びこれらの誘導体又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール、ポリアミドポリオール、ポリアミドポリエステルポリオールが挙げられる。

## 【0030】

これらのカルボキシル基あるいはスルホン酸基は、中和して塩にする事により、最終的に得られるポリウレタン樹脂を水分散性にする事ができる。かかる中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の不揮発性塩基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類、アンモニア等の揮発性塩基が挙げられ、ウレタン化反応前、反応中、あるいは反応後のいずれにおいて

も中和する事ができる。

【0031】

更にノニオン性基含有化合物としては、例えばエチレンオキシドの繰り返し単位を少なくとも30重量%以上含有し、分子中に少なくとも1個以上の活性水素を含有する分子量300～20,000のポリオキシエチレングリコール又はポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシブチレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシアルキレン共重合体グリコール又はそのモノアルキルエーテル等のノニオン性基含有化合物又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリエーテルポリオールが挙げられる。

【0032】

親水成分としては、上記化合物をそれぞれ単独で用いてもよく、あるいは組み合わせ使用することもできる。

【0033】

本発明で用いられる水性ポリウレタン樹脂(A)を安定に製造するためには、分子内に結合した親水成分の含有量が、親水性基がカルボキシル基、スルホン酸基等のイオン性基の場合は、最終的に得られるポリウレタン樹脂固形分100重量部当たり少なくとも0.005～0.2当量好ましくは0.01～0.1当量必要である。

【0034】

またノニオン性基含有化合物を使用する場合は、最終的に得られるポリウレタン樹脂固形分100重量部当たり少なくとも30重量部以下、なかでも20重量部以下にすることが好ましい。

【0035】

また本発明の水性ポリウレタン樹脂(A)を製造する際に、前記親水成分以外に外部乳化剤を併用しても構わない。かかる乳化剤としては、例えばポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート等のノニオン系乳化剤；オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、ア

ルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルフォネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩等のアニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニル硫酸塩等のノニオンアニオン系乳化剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン系乳化剤、及びフッ素系、シリコーン系の特殊乳化剤が挙げられる。

【0036】

本発明の水系ウレタン樹脂の製造方法としては、従来からよく知られているいずれの方法でもよく、例えば次のような方法が挙げられる。

【0037】

①活性水素含有化合物、カルボキシル基含有化合物と、ポリイソシアネートを反応させて得られたカルボキシル基含有ウレタン樹脂の有機溶剤溶液又は有機溶剤分散液に、ノニオン性乳化剤を加え、更に必要に応じて中和剤を加えた後、水と混合して水系分散体を得る方法。

【0038】

②活性水素含有化合物、カルボキシル基含有化合物と、ポリイソシアネートを反応させて得られたカルボキシル基含有末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを、ノニオン性乳化剤と更に必要に応じて中和剤を含む水溶液と混合するか、または予めプレポリマー中に中和剤を加えた後ノニオン性乳化剤を含む水溶液を混合して水に分散させた後、ポリアミンと反応させて水系分散体を得る方法。

【0039】

③活性水素含有化合物、カルボキシル基含有化合物、ノニオン性親水基含有化合物と、ポリイソシアネートを反応させて得られた親水基含有ウレタン樹脂の有機溶剤溶液又は有機溶剤分散液に、必要に応じて中和剤を加え、更に水を混合して水系分散体を得る方法。

【0040】

④活性水素含有化合物、カルボキシル基含有化合物、ノニオン性親水基含有化合物と、ポリイソシアネートを反応させて得られた親水基含有末端イソシアネー

ト基含有ウレタンプレポリマーに、中和剤を含む水溶液と混合するか、または予めプレポリマー中に中和剤を加えた後水を混合して水に分散させた後、ポリアミンと反応させて水系分散体を得る方法。

## 【0041】

⑤活性水素含有化合物、カルボキシル基含有化合物、ノニオン性親水基含有化合物と、ポリイソシアネートを反応させて得られた親水基含有末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに、中和剤及びポリアミンを含む水溶液と混合するか、または予めプレポリマー中に中和剤を加えた後ポリアミンを含む水溶液と混合して水系分散体を得る方法。

## 【0042】

ただし③、④、⑤については、更にノニオン性乳化剤を水の中、あるいはウレタン樹脂の有機溶剤溶液又は分散液に添加しても構わない。

## 【0043】

これらの反応は無溶剤下にて行なうこともできるが、反応系の反応制御あるいは粘度低下等の目的で有機溶剤を使用することもできる。かかる有機溶剤はとくに限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類が挙げられる。かかる有機溶剤は、最終的に得られるウレタン樹脂水系分散体から蒸留除去する場合は、蒸留除去が容易な比較的沸点が低いものを用いることが好ましい。やむ終えず沸点100℃以上の有機溶剤を使用しなければならない場合においてもその使用量は必要最小限に止めることが好ましい。

## 【0044】

かくして得られた水系ウレタン樹脂は有機溶剤を必要に応じて蒸留除去して用いられるが、そのまま用いてもよい。

## 【0045】

有機溶剤の蒸留除去を行うに際しては各種の蒸留装置が使用できるが、蒸留効率や蒸留除去した有機溶剤が大気中に放出されない蒸留装置が好ましく、中でも

薄膜蒸発装置が特に好ましい。

【0046】

本発明の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物は、本発明の目的である、乾燥後に比較的低温の雰囲気下においても十分な初期接着性を有し、かつラミネート後は溶剤系接着剤と同等の接着性能を発現させるために、水性ポリウレタン樹脂(A)と架橋剤(B)から構成されており、特に水性ポリウレタン樹脂(A)として、ポリウレタン樹脂固形分の軟化温度が80℃以下であり、かつ80℃における溶融粘度が $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、更に該ポリウレタン樹脂が架橋剤(B)と反応して硬化した後の軟化温度が120℃以上である事が必要である。

【0047】

かかるポリウレタン樹脂固形分の軟化温度が80℃を越えた場合、あるいは80℃における溶融粘度が $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を越えた場合は、表皮層と繊維基材をラミネートして合成皮革を製造する際に、接着剤層の粘着性が不足し、被着体である表皮層あるいは繊維基材に対する濡れ性が不足し、十分な初期接着性が得られない。更に好ましくは、ポリウレタン樹脂固形分の軟化温度は50℃以下であり、かつ50℃での溶融粘度が $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。

【0048】

本発明でいうところの軟化温度及び溶融粘度は、株式会社島津製作所製高化式フローテスターCFT-500D型を使用して、荷重30kgf、内径1mmかつ長さ1mmのオリフィスを使用し、昇温速度3℃/分で測定した時の流動開始温度及び溶融粘度を指す。

【0049】

本発明の水性ポリウレタン樹脂(A)のウレタン樹脂固形分の軟化温度を80℃以下にし、かつ80℃での溶融粘度を $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下にするためには、該水性ポリウレタン樹脂の分子量を小さくする方法が有効であり、この場合の重量平均分子量は2,000~200,000、更に好ましくは3,000~100,000である。

【0050】

また本発明の水性ポリウレタン樹脂(A)は、架橋剤(B)と反応して硬化した後



の軟化温度を120℃以上にするために、ポリウレタンの分子中にイソシアネート基と反応し得る活性水素基を少なくとも2個以上含有するのが好ましく、かかる活性水素基1当量当たりの固形分重量としては1,000～15,000である事が必要である。活性水素基1当量当たりの固形分重量が1,000未満の場合は、表皮層や繊維基材に対する濡れ性は良くなるものの、繊維基材への浸透が起こり、また凝集力が低すぎて初期接着力、接着耐久性ともに不十分であり、2,000～10,000が特に好ましい。

#### 【0051】

かかる活性水素基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基及びその塩、水酸基、アミノ基、メルカプト基等が挙げられるが、カルボキシル基、水酸基、アミノ基あるいはこれらの併用が好ましく、特に水酸基が好ましい。

#### 【0052】

かかるカルボキシル基、水酸基、アミノ基の導入方法としては、従来公知の方法であればいずれの方法でも使用する事ができる。例えば過剰量のポリオール及び／又はグリコールとポリイソシアネートとの反応で得られる末端に水酸基を導入する方法、イソシアネート基末端のウレタンプレポリマーを2-アミノエタノール、2-アミノエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミノアルコール類、アミノフェノール等とを反応させて水酸基を導入する方法が挙げられる。

#### 【0053】

またカルボキシル基を導入する方法としては、前記カルボキシル基含有化合物をウレタン化反応の際に共重合させる方法が挙げられる。

またアミノ基を導入する方法としては、例えば、イソシアネート末端のウレタンプレポリマーをイソシアネート基に対して過剰量の前記アミン化合物と反応させる方法が挙げられる。

#### 【0054】

本発明の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物を構成する架橋剤（B）としては、前記ポリイソシアネート単独、あるいはこれらのイソシアヌレート型あるいはビュレット型の少なくとも3官能以上のポリイソシアネート化合物

、あるいは2官能以上のポリオール等の活性水素含有化合物との反応により得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー等の実質的に疎水性のポリイソシアネート類；これらポリイソシアネート類に前記乳化剤を配合して水に分散できるようにしたもの；前記カルボキシル基含有化合物、スルホン酸基含有化合物、あるいはノニオン性基含有化合物を前記ポリイソシアネート類に共重合して得られる自己乳化性の親水性ポリイソシアネート類；並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0055】

本発明のポリイソシアネート化合物は、表皮層、とりわけ有機溶剤系のポリウレタン樹脂で形成された表皮層及び繊維基材との初期接着性並びに接着耐久性を付与するために、前記水性ポリウレタン樹脂と組み合わせて使用される。

【0056】

かかるポリイソシアネート化合物は、最終的に得られる合成皮革の耐湿熱性等の接着耐久性を発現するために、前記水性ポリウレタン樹脂との硬化により硬化後の軟化温度が120℃以上になるように配合する事が必要であり、更に好ましくは140℃以上である事が望ましい。かかる硬化温度にするための前記水性ウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物の配合比は、100/1～100/30（固形分重量比）が好ましく、更には100/2～100/20部が特に好ましい。

【0057】

更に、本発明に係る合成皮革用水性ドライラミネート接着組成物は、離型紙上に形成された表皮層に塗工する際に各種塗工方法に応じた粘度調整が必要であり、その調整方法として増粘剤（C）を使用することが好ましい。水性ウレタン樹脂に相溶する増粘剤であれば公知慣用の化合物を使用することができ、その例としては、HEC（ヒドロキシエチルセルロース）、MC（メチルセルロース）、CMC（カルボキシメチルセルロース）等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸塩、PVP（ポリビニルピロリドン）、あるいはウレタン系、ポリエーテル系等の会合型高分子界面活性剤系の増粘剤が挙げられる。

【0058】

中でも、水性ウレタン樹脂との相溶性、高剪断から低剪断力下の広範囲で比較的一定の粘度、即ちニュートン流動性の粘性特性を発現する会合型高分子界面活性剤系の増粘剤を使用することが、チクソ性を有するセルロース誘導体等に比較して、樹脂組成物を基材へ塗工する際のレベリング性、膜厚調整等のハンドリング性の点で優れることより特に好ましい。これらの増粘剤（C）は単独であっても二種以上を併用する構成であってもよい。

## 【 0 0 5 9 】

また、本発明に係る合成皮革用水性ドライラミネート接着組成物は、最表面となる表皮層、及び含浸層又は基材との接着を担うことより、最終的に完成した合成皮革は用途、意匠性、デザイン等により様々な色調に調整される。従って、本接着剤組成物に関しても、合成皮革断面の接着層が外觀として現れる部位については表皮層、含浸層又は基材との色調統一は必須となり、水性顔料等による着色が可能でなければならない。

## 【 0 0 6 0 】

本発明に係る水性顔料（D）としては公知慣用の水性顔料が使用できるが、水性顔料の分散性、保存安定性、合成皮革の基布として使用されるポリエステル繊維、ナイロン繊維等への接着性などをはじめ、ドライラミネート物性、並びに耐熱水性などの水性顔料としての基本的物性を考慮した場合には、バインダーとしてダイマージオールあるいはダイマー酸系ポリエステルポリオールを用いて得られる水性ポリウレタン樹脂を使用した水性顔料が前記の物性を全て満足する点で特に好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

本発明におけるダイマージオールあるいはダイマー酸系ポリエステルポリオールを用いて得られる水性ポリウレタン樹脂とは、たとえば、それぞれ、（a）重合脂肪酸を還元させて得られる、いわゆるダイマージオールまたは（b）ダイマージオールを用いて得られる、いわゆるポリエステルポリオールあるいは（c）重合脂肪酸を水添化せしめて得られる、いわゆる水添ダイマー酸を用いて得られるいわゆるポリエステルポリオールと、さらに必要に応じて、（d）上記したそれぞれ、（a）または（b）に属するジオールないしはポリオールあるいは上記

した(c)に属するポリオール以外のポリオールと、(e)前述の有機イソシアネート化合物と、(f)親水性基を有し、しかも、両末端にイソシアネート基との反応性のある官能基を、2個有する化合物と、さらにはまた必要に応じて、(g)鎖伸長剤および/または(h)末端停止剤とを反応せしめるということによって得られるというような部類の化合物などを指称するものである。

## 【0062】

本発明の合成皮革用水性ドライラミネート接着組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、水に加えてその他の水系分散体や水分散液、例えば酢ビ系、エチレン酢ビ系、アクリル系、アクリルスチレン系等のエマルジョン；スチレン・ブタジエン系、アクリロニトリル・ブタジエン系、アクリル・ブタジエン系等のラテックス；ポリエチレン系、ポリオレフィン系等のアイオノマー；ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリアミド、エポキシ樹脂等の各種水系分散体、水分散液を併用してもよい。

## 【0063】

また、ジブチル錫ラウレート等のウレタン化触媒；ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、天然系等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系等の耐光安定剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤等の各種安定剤；フッ素系、アセチレングリコール系等の炭化水素系、あるいはシリコン系の各種レベリング剤；鉱物油系、シリコン系等の消泡剤、可塑剤、粘着付与性樹脂、可使時間延長剤等を配合して使用することもできる。

## 【0064】

かくして得られた本発明の水性ドライラミネート接着剤組成物は、離型紙上に予め形成された表皮層上に塗布して乾燥させて接着剤層を形成させ、ひきつづき繊維基材とドライラミネートされ合成皮革が製造される。

## 【0065】

本発明に用いられる表皮層は、ウレタン樹脂の有機溶媒溶液、あるいは水系ポリウレタン樹脂のいずれかを主成分にして形成したものであり、ポリウレタン樹脂の組成はとくに限定されない。かかる表皮層の厚みは、一般に乾燥後で5～1

0 0  $\mu$  mである。

【 0 0 6 6 】

本発明に使用される離型紙は、はじき等の問題がなく使用できるものであれば特に制限はなく、有機溶剤系専用あるいは水系専用の市販の離型紙が使用できる。

【 0 0 6 7 】

本発明の水性ドライラミネート接着剤組成物を上記表皮層上に塗布する方法は、従来公知のいずれの方法でもよく、例えば、グラビアロール、リバースロール、ロッド、ナイフオーバーロールなどによる塗工方法が挙げられる。塗布厚は乾燥後で5～1 0 0  $\mu$  mとなればよい。

【 0 0 6 8 】

本発明で水性ドライラミネート接着剤組成物を乾燥する方法は、従来公知の乾燥方法であれば広く使用することができる。例えば、熱風乾燥機、赤外線照射式乾燥機、マイクロ波照射式乾燥機、あるいは、これらのうち少なくとも2種類以上を併用した乾燥装置等を挙げることができる。乾燥条件は、該水性ドライラミネート接着剤組成物中の水分が十分蒸発するのに必要な条件であれば特に限定はなく、一般に4 0～1 8 0℃で乾燥される。ただし過乾燥は、表皮層、繊維基材、接着剤層の熱劣化、変質を起こすだけでなく、水性ポリウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物の硬化反応を促進し接着不良を起こすため好ましくなく、特に6 0～1 2 0℃の比較的低温、短時間での乾燥が好ましい。

【 0 0 6 9 】

かくして得られた接着剤層は十分な初期接着性を有するため、引き続き繊維基材と重ね合わせ、圧着ロールにより0. 0 1～3 M P a、好ましくは0. 0 5～1 M P aの圧力でドライラミネートすることにより、接着剤層の繊維基材への浸透やはみ出しがなく、かつソフトな風合いを有する合成皮革が得られる。その後引き続き、必要に応じて2 0～6 0℃の雰囲気下でエージングさせる事により、更に強固な接着性を有し、耐加水分解性、耐湿熱性、耐寒性、耐熱性、耐水接着性、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性等の耐久性に優れた合成皮革が得られる。



## 【0070】

本発明で用いられる繊維基材とは、合成皮革の製造に一般に用いられる繊維基材であれば広く使用することができ、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリルなどの合成繊維およびこれらの改良繊維；羊毛、絹、木綿、麻などの天然繊維；アセテート、レーヨンなどの半合成繊維など、あるいはこれらの混用繊維からなる織編布、不織布等の繊維シート状物が挙げられる。更に、これら繊維シート状物に有機溶剤系あるいは水系の樹脂、好ましくはポリウレタン樹脂がコーティング加工（発泡コーティングも含む）あるいは含浸加工されてポーラス層を形成したものも挙げられ、本発明においては特に好ましい。更にスプリットレザー等の天然皮革素材を使用することもできる。

## 【0071】

更に本発明の方法により得られた合成皮革は、最終仕上げ工程で、トップコートあるいは揉み加工などの表面処理加工を施して実用に供される。

## 【0072】

## 【実施例】

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。実施例中の部は重量部を示す。

## 【0073】

## （合成例1）水性ポリウレタン樹脂の調製

ネオペンチルグリコール／1，6-ヘキサンジオール／アジピン酸からなる分子量2，000のポリエステルポリオール500部と、分子量2，000のポリプロピレングリコール500部、1，6-ヘキサンジオール21.2部、ジメチロールプロピオン酸38.5部、分子量2，000の片末端のポリエチレングリコール4.6部とトリレンジイソシアネート227.5部をトルエン646部中で反応させてイソシアネート末端のプレポリマーを合成した後、トリエチルアミン29部を加えて、ホモキサーで攪拌しながら水1263部を添加して乳化し、更にピペラジン26部とジエタノールアミン11.2部を水149部に溶解させた水溶液を加えて鎖伸長させ、最後に溶剤を減圧下留去して固形分45%の水性ポリウレタン樹脂を得た。

また、株式会社島津製作所製高化式フローテスターCFT-500D型を使用して、荷重30kgf、内径1mmかつ長さ1mmのオリフィスを使用し、昇温速度3℃/分の条件で得られた樹脂の流動開始温度及び溶融粘度を測定したところ、軟化温度は40℃以下であり、80℃における溶融粘度は $1.1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることを確認した。

## 【0074】

## (合成例2) 水性ポリウレタン樹脂の調製

分子量2,000のポリテトラメチレングリコール1000部と、ネオペンチルグリコール45.9部、ジメチロールプロピオン酸45.1部、分子量2,000の片末端のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングリコール75.7部とイソホロンジイソシアネート345.8部をメチルエチルケトン648部中で反応させてイソシアネート末端のプレポリマーを合成した後、トリエチルアミン34部を加えて、ホモミキサーで攪拌しながら水1587部を添加して乳化し、更にイソホロンジアミン22部とジエタノールアミン27.2部を水197部に溶解させた水溶液を加えて鎖伸長させ、最後に溶剤を減圧下留去して固形分40%の水性ポリウレタン樹脂を得た。

また、株式会社島津製作所製高化式フローテスターCFT-500D型を使用して、荷重30kgf、内径1mmかつ長さ1mmのオリフィスを使用し、昇温速度3℃/分の条件で得られた樹脂の流動開始温度及び溶融粘度を測定したところ、軟化温度は40℃以下であり、80℃における溶融粘度は $2.2 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることを確認した。

## 【0075】

## (合成例3) 水性ポリウレタン樹脂の調製

分子量2,000のポリテトラメチレングリコール1000部と、ネオペンチルグリコール45.9部、ジメチロールプロピオン酸45.1部、分子量2,000の片末端のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングリコール75.7部とイソホロンジイソシアネート345.8部をメチルエチルケトン648部中で反応させてイソシアネート末端のプレポリマーを合成した後、トリエチルアミン34部を加えて、ホモミキサーで攪拌しながら水1587部を添加して乳化し



、更にイソホロンジアミン44部を水197部に溶解させた水溶液を加えて鎖伸長させ、最後に溶剤を減圧下留去して固形分40%の水性ポリウレタン樹脂を得た。

また、株式会社島津製作所製高化式フローテスターCFT-500D型を使用して、荷重30kgf、内径1mmかつ長さ1mmのオリフィスを使用し、昇温速度3℃/分の条件で得られた樹脂の流動開始温度及び溶融粘度を測定したところ、軟化温度は110℃であり、80℃においては溶融しなかったために溶融粘度は測定できないことを確認した。

## 【0076】

## (合成例4) 会合型増粘剤の合成例

分子量8,000のポリエチレングリコール600部、ジスチレン化メチルフェノールのエチレンオキサイド12モル付加物133部を仕込み減圧下に105℃で脱水した後、イソホロンジイソシアネート37部を加え80～90℃で4時間反応させたものを、水に溶解させて固形分20%の会合型増粘剤aを得た。

## 【0077】

## (合成例5) 会合型増粘剤の合成例

分子量6,000のポリエチレングリコール500部、ノニルフェノールのエチレンオキサイド17モル付加物234部を仕込み減圧下に105℃で脱水した後、ヘキサメチレンジイソシアネート35部を加え80～90℃で4時間反応させたものを、水に溶解させて固形分20%の会合型増粘剤bを得た。

## 【0078】

## (合成例6) 水性顔料用バインダーの調製

反応容器に、「ベスポールPP-200」[東亜合成(株)製の、水添ダイマー酸/エチレングリコールのポリエステルポリオールの商品名;水酸基価=82mgKOH/g]の136.8部およびイソホロンジイソシアネートの44.5部を仕込んだ。次いで、これを攪拌しながら、110℃に加熱した。1時間後に、80℃にまで冷却して、ジメチロールプロピオン酸の13.4部、オクチル酸錫の0.2部およびMEKの200部を加え、80℃で7.5時間反応させた。この時のNCO基の含有量は、固形分換算で以て、0.07%であった。これを





30℃以下にまで冷却して、此処へ、25%のアンモニア水の7.5部を加え、次いで、イオン交換水600部を加えて、O/W型のエマルジョンを得た。しかるのち、減圧下において、蒸留を行ない、溶剤と水の一部とを除去せしめてから、イオン交換水を加えて濃度を調整せしめた処、透明な水性ポリウレタンが得られた。

## 【0079】

## (合成例7) 水性顔料用バインダーの調製

テレフタル酸の294部、イソフタル酸の294部、エチレングリコールの131部およびジエチレングリコールの223部を混合して、180～230℃で、8時間のあいだ加熱して、エステル化反応を行なったのち、酸価が1よりも小さくなるまで、230℃で、6時間のあいだ縮合反応を行なった。次いで、減圧下において、120℃で、脱水処理を行なってから、90℃にまで冷却したのち、メチルエチルケトンの263部を加えて、よく攪拌して、十分に溶解させた処、酸価が0.7で、かつ、水酸基価が50なるポリエステルポリオールが得られた。

## 【0080】

しかるのち、このポリエステルポリオールの226部と、イソホロンジイソシアネートの44部とを、75℃において、十分に攪拌させたのち、鎖伸長剤としての2,2-ジメチロールプロピオン酸の13部を加え、70℃で、12時間のあいだ反応せしめた。反応終了後は、40℃にまで冷却してから、5%アンモニア水の35部を加えるということによって、水溶化せしめた。次いで、かくして得られた、透明なる反応生成物より、減圧下において、60℃で、メチルエチルケトン除去せしめてから、イオン交換水を加えて、濃度を調整せしめた処、透明なる水性ポリウレタンが得られた。

## 【0081】

## (合成例8) (水性顔料の調製)

合成例6、及び合成例7で得られた水性顔料用バインダーを第1表に示すような割合で以て配合し、ペイントコンディショナーにより30分間練肉せしめることにより、それぞれの水性顔料組成物を得た。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

第 1 表

	水性顔料 1	水性顔料 2	水性顔料 3	水性顔料 4
合成例 4	2 0	2 0	—	—
合成例 5	—	—	2 0	2 0
カーボンブラック	3 0	—	3 0	—
酸化チタン	—	5 0	—	5 0
水	5 0	3 0	5 0	3 0
合 計	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0

【 0 0 8 3 】

(実施例 1)

水系ポリウレタン樹脂インプラニール D L V (バイエル社製) / 水系ポリウレタン樹脂 インプラニール D L F (バイエル社製) / 顔料 / 添加剤 / 増粘剤 (ウレタン系) = 7 0 / 3 0 / 1 5 / 0 . 3 / 2 で配合した表皮用配合液を離型紙 (DN-TP-APW DE-7 大日本印刷・味の素製) 上に塗布厚 8 0  $\mu$ m (w e t) で塗布した。直ちにワーナーマチスで 7 0  $^{\circ}$ C · 1 分予備乾燥し、その後 1 2 0  $^{\circ}$ C · 2 分乾燥を行った。さらに合成例 1 / 架橋剤 (水分散性ポリイソシアネート固形分 1 0 0 wt%, N C O 含量 1 6 ~ 1 8 wt%) / 会合型増粘剤 (合成例 4) / 水性顔料 1 = 1 0 0 / 1 0 / 2 / 5 (見かけ) で配合した接着用配合液を表皮層上に塗布厚 8 0  $\mu$ m (w e t) で塗布した。塗布後ワーナーマチスで 7 0  $^{\circ}$ C · 1 分乾燥を行い、乾燥直後に基材の張り合わせ (ドライラミネート) を行った。その後 1 2 0  $^{\circ}$ C · 2 分キュアリングを行い、さらに 4 0  $^{\circ}$ C · 2 日エージングを行い、加工布を離型紙から剥離した。

【 0 0 8 4 】

(実施例 2)

接着用配合液を合成例 2 / 架橋剤 (水分散性ポリイソシアネート 固形分 1 0 0 wt%, N C O 含量 1 6 ~ 1 8 wt%) / 会合型増粘剤 (合成例 4) / 水性顔料 1

=100/10/2/5（見かけ）で配合した以外は実施例1と同様に加工を行った。

## 【0085】

## （実施例3）

溶剤系ポリウレタン樹脂 クリスボン 7367SL（大日本インキ化学工業株式会社製）／顔料／MEK／DMF=100/15/30/10で配合した表皮用配合液を離型紙（DN-TP-APT フラット 大日本印刷・味の素製）上に塗布厚80 $\mu$ m（wet）で塗布した。直ちにワーナーマチスで70℃・1分予備乾燥し、その後120℃・2分乾燥を行った。その後の接着層の配合、加工は実施例1と同様に行った。

## 【0086】

## （実施例4）

接着用配合液を合成例1／架橋剤（水分散性ポリイソシアネート 固形分100wt%，NCO含量16～18wt%）／会合型増粘剤（合成例4）／水性顔料2=100/10/2/5（見かけ）で配合した以外は実施例1と同様に加工を行った。

## 【0087】

## （実施例5）

接着用配合液を合成例2／架橋剤（水分散性ポリイソシアネート 固形分100wt%，NCO含量16～18wt%）／会合型増粘剤（合成例5）／水性顔料1=100/10/2/5（見かけ）で配合した以外は実施例1と同様に加工を行った。

## 【0088】

## （実施例6）

接着用配合液を合成例1／架橋剤（水分散性ポリイソシアネート 固形分100wt%，NCO含量16～18wt%）／会合型増粘剤（ウレタン系／水性顔料2=100/10/2/5（見かけ）で配合した以外は実施例3と同様に加工を行った。

## 【0089】

## (実施例 7)

接着用配合液を合成例 1 / 架橋剤 (水分散性ポリイソシアネート 固形分 100 wt%, NCO 含量 16 ~ 18 wt%) / カルボキシメチルセルロース / 水性顔料 1 = 100 / 10 / 2 / 5 (見かけ) で配合した以外は実施例 1 と同様に加工を行った。

【0090】

## (実施例 8)

接着用配合液を合成例 1 / 架橋剤 (水分散性ポリイソシアネート 固形分 100 wt%, NCO 含量 16 ~ 18 wt%) / 会合型増粘剤 (合成例 5) / 水性顔料 3 = 100 / 10 / 2 / 5 (見かけ) で配合した以外は実施例 1 と同様に加工を行った。

【0091】

## (実施例 9)

接着用配合液を合成例 1 / 架橋剤 (水分散性ポリイソシアネート 固形分 100 wt%, NCO 含量 16 ~ 18 wt%) / 会合型増粘剤 (合成例 5) / 水性顔料 4 = 100 / 10 / 2 / 5 (見かけ) で配合した以外は実施例 1 と同様に加工を行った。

【0092】

## (比較例 1)

表皮層は実施例 1 と同様に加工を行った。さらに合成例 3 / 架橋剤 (水分散性ポリイソシアネート 固形分 100 wt%, NCO 含量 16 ~ 18 wt%) / 会合型増粘剤 (合成例 4) / 水性顔料 1 = 100 / 10 / 2 / 5 (見かけ) で配合した接着用配合液を表皮層上に塗布厚 80  $\mu$ m (wet) で塗布した。塗布後直ちに基材の張り合わせ (ウェットラミネート) を行った。張り合わせ後、ワーナーマチスで 120℃・2 分乾燥を行い、さらに 40℃・2 日エージングを行い、加工布を離型紙から剥離した。

【0093】

## (比較例 2)

表皮層は実施例 1 と同様に加工を行った。さらに合成例 3 / 架橋剤 (水分散性

ポリイソシアネート 固形分100wt%, NCO含量16~18wt%) / 会合型増粘剤(合成例4) / 水性顔料1=100/10/2/5(見かけ)で配合した接着用配合液を表皮層上に塗布厚80 $\mu$ m(wet)で塗布した。塗布後は実施例1と同様に加工を行った。

【0094】

(比較例3)

溶剤系ポリウレタン樹脂 クリスボン 7367SL(大日本インキ化学工業株式会社製) / 顔料/MEK/DMF=100/15/30/10で配合した表皮用配合液を離型紙(DN-TP-APT フラット 大日本印刷・味の素製)上に塗布厚80 $\mu$ m(wet)で塗布した。直ちにワーナーマチスで70℃・1分予備乾燥し、その後120℃・2分乾燥を行った。その後、溶剤系ポリウレタン樹脂 クリスボン 4070(大日本インキ化学工業株式会社製) / 架橋剤 クリスボン NX(大日本インキ化学工業株式会社製) / 触媒 クリスボンアクセル HM(大日本インキ化学工業株式会社製) / Tol/DMF=100/12/3/20/10(見かけ)で配合した接着用配合液を表皮層上に塗布厚80 $\mu$ m(wet)で塗布した。塗布後は実施例1と同様に加工を行った。

【0095】

(加工布の評価結果)

上記各実施例、比較例で得られた加工布の評価としては、表皮の状態、剥離強度、加工布の風合、VOC対策の4項目につき評価を行った。実施例の加工布の評価結果を第2表に、比較例の加工布の評価結果を第3表にそれぞれ示した。評価の具体的な評価を次に記載する。

【0096】

表皮の状態

加工布の断面の電子顕微鏡写真により表皮の凹凸の状態を目視にて観察した。

<判定基準> ○:凹凸なし ×:凹凸あり

【0097】

剥離強度

島津オートグラフAGS-G型(株式会社島津製作所製)を用いて、フルスケ



ール5kg、ヘッドスピード20mm/min. の条件にて剥離強度を測定した

。

【0098】

加工布の風合

加工布を触感により評価した。

＜判定基準＞ ソフト○——△——×ハード

【0099】

(4) VOC対策

実施例、及び比較例全配合中の有機溶剤の含有量により評価した。

＜判定基準＞ ○：0～10% △：10～50% ×：50%

【0100】

【表 2】

第 2 表 - 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
接着層	1 0 0 合成例 1	1 0 0 合成例 2	1 0 0 合成例 1	1 0 0 合成例 1	1 0 0 合成例 2
架橋剤	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0
増粘剤	2 合成例 4	2 合成例 4	2 合成例 4	2 合成例 4	2 合成例 5
水性顔料 (水性顔料 番号)	5 (1)	5 (1)	5 (1)	5 (2)	5 (1)
表皮層	水系	水系	溶剤系	水系	水系
接着方法 <sup>*1)</sup>	D	D	D	D	D
表皮の状態	○	○	○	○	○
剥離強度 <sup>*2)</sup>	3. 0 4	2. 9 6	3. 0 8	2. 9 9	3. 0 0
加工布風合	○	○	○	○	○
VOC対策	○	○	△	○	○

【0 1 0 1】

\* 1) D : ドライラミネート, W : ウエットラミネート

\* 2) k g / c m

【0 1 0 2】

3) CMC : カルボキシメチルセルロース

【0 1 0 3】

【表 3】

第 2 表 - 2

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
接着層	1 0 0 合成例 2	1 0 0 合成例 1	1 0 0 合成例 1	1 0 0 合成例 1
架橋剤	1 0	1 0	1 0	1 0
増粘剤	2 合成例 4	2 CMC* <sup>3)</sup>	2 合成例 5	2 合成例 5
水性顔料 (水性顔料 番号)	5 (2)	5 (1)	5 (3)	5 (4)
表皮層	溶剤系	水系	水系	水系
接着方法* <sup>1)</sup>	D	D	D	D
表皮の状態	○	△	△	△
剥離強度* <sup>2)</sup>	3. 0 6	2. 9 9	2. 9 5	2. 9 6
加工布風合	○	△	○	○
VOC 対策	△	○	○	○

【 0 1 0 4 】

\* 1) D : ドライラミネート, W : ウエットラミネート

\* 2) k g / c m

\* 3) CMC : カルボキシメチルセルロース

【 0 1 0 5 】





【表 4】

第 3 表

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
接着層	100 合成例 3	100 合成例 3	溶剤系
架橋剤	10	10	
増粘剤	2 合成例 4	2 合成例 4	
水性顔料 (水性顔料 番号)	5 (1)	5 (1)	
表皮層	水系	水系	溶剤系
接着方法 <sup>*1)</sup>	W	D	D
表皮の状態	×	○	○
剥離強度 <sup>*2)</sup>	3.00	0.60	2.98
加工布風合	×	○	○
VOC 対策	○	○	×

【0106】

\* 1) D : ドライラミネート, W : ウエットラミネート

\* 2) kg/cm

【0107】

【発明の効果】

本発明によれば、有機溶剤系接着剤と同等レベルの優れた接着特性を有し、かつ得られる合成皮革の外観及び風合いが良好なる合成皮革用水性ドライラミネート用接着剤組成物及び合成皮革の製造方法を提供すること。

特 2 0 0 0 - 2 0 3 6 0 9

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機溶剤系接着剤と同等レベルの優れた接着特性を有し、かつ得られる合成皮革の外観及び風合いが良好なる合成皮革用水性ドライラミネート用接着剤組成物及び合成皮革の製造方法を提供すること。

【解決手段】 固形分軟化温度が80℃以下で、かつ80℃における溶融粘度が $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の水性ポリウレタン樹脂(A)、架橋剤(B)、増粘剤(C)、及び水性顔料(D)を含んでなる組成物で、(A)と(B)との反応生成物の固形分軟化温度が120℃以上であることを特徴とする合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物。

【選択図】 なし

特 2000-203609

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-203609
受付番号	50000843898
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 7月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 7月 5日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002886]

1. 変更年月日 1990年 8月17日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
氏 名 大日本インキ化学工業株式会社